

⑫公開特許公報(A)

昭54-53002

⑪Int. Cl.²

G 03 F 7/02
B 41 N 3/00

識別記号

1 0 2

⑬日本分類

116 A 41
116 A 424

庁内整理番号

7267-2H
7267-2H

⑭公開 昭和54年(1979)4月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭改良されたオフセット印刷板用修正液

⑯特 願 昭52-118766

⑯出 願 昭52(1977)10月3日

⑯発 明 者 椿井靖雄

長岡京市開田一丁目6番6号

三菱製紙株式会社京都工場内

同 千賀孝雄

長岡京市開田一丁目6番6号

三菱製紙株式会社京都工場内

⑯発 明 者 近藤敏郎

長岡京市開田一丁目6番6号

三菱製紙株式会社京都工場内

⑯出 願 人 三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目6番2号

⑯代 理 人 野田栄三

明 示 書

1 発明の名称

改良されたオフセット印刷板用修正液

2 特許請求の範囲

1) 銀画像を印刷インキ受感性として利用するオフセット印刷板の画像修正液において、分子構造中に少なくとも1つの金属銀に対して親和性をもつ基と少なくとも1つの親水性基とを有する多官能基ポリマー化合物を含むことを特徴とする改良されたオフセット印刷板用修正液

2) 金属銀に対して親和性をもつ基がメルカプト基及びメルカプト基を生成する基から選ばれた少なくとも1つである特許請求の範囲第1項記載の修正液

3) 親水性基としてポリエタレンオキサイド単位を有する多官能基ポリマー化合物である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の修正液

4) 親水性基として水酸基、カルボキシル基、

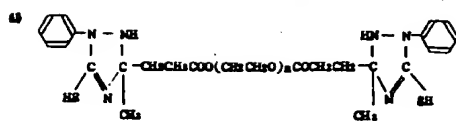
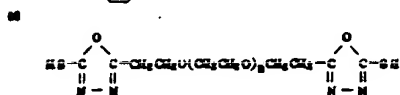
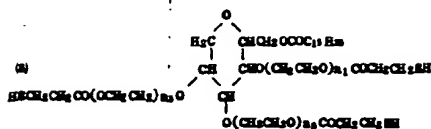
スルホン基の少なくとも1つを有するポリマーを用いた特許請求の範囲第1項又は第2項記載の修正液

5) 多官能基ポリマー化合物と粒子径1~15 μ mの微粒子粉末を組合せた特許請求の範囲第1~4項いずれか記載の修正液。

3 発明の詳細な説明

本発明は銀画像をインキ受感性に利用するオフセット印刷板において或オフセット印刷板上に形成された銀画像の不必要部分を親水性に変換させることにより、インキ受感性を消去するオフセット印刷板用画像修正液に関するものであり、更に詳しくは写真的に又は物理的な方法で形成されたオフセット印刷板上の銀画像の不要部分を印刷工程における任意の段階で適宜、特定の処理液により表面を処理処理することによって特に印刷特性、基材等に何ら支障をきたすことなく完全に親水化し、インキ受感性をなくすことに関するものである。通常、印刷分野においてこのような処理を「修正」と

- (1) $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
 (2) $\text{HSCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COCH}_2\text{SH}$
 (3) $\text{HS}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH}$
 (4) $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
 (5) $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
 (6) $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$
 $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n_1}$
 (7) $\text{HSCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n_1}(\text{CH}_2\text{CHO})_{n_2}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n_3}\text{COCH}_2\text{SH}$



メルカプト基を生成することの出来る基とはジスルフィドを始めとして、導入したメルカプト基が例えば $\text{CH}_3\text{CO}-$, $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$, $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCO}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}-$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NCO}-$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NCS}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}-$ 等の置

換基で置換されており、修正版中(例えば、アルカリ性条件下)或いは修正すべき金属表面でメルカプト基を解離生成することができる基を意味する。また、修正版の条件により、解離することができない場合においても、金属表面に強い吸着能力を有するものであれば、本発明にとっては有効な化合物といえることができる。

前記例示化合物中の n , n_1 , n_2 は、原料のポリエチレングリコールの平均重合度によって決められるのであるが、制限されることなく使用することができ、4~120あるいはそれ以上の整数を示す。しかし、本発明者等の実験によれば、印刷版の造膜、印刷条件などによって異なるが、概して4~80の範囲が実用的であり、特に好ましくは、6~50の範囲である。これは本発明を限定するものではない。

これらの化合物は、ヘロゲン化銀感光材料の構成要素中に含有せしめて、感度性を向上させることが特開51-62723号明細書において知られているものである。又、その合成法

も前記明細書に開示されている通り、例えば、ポリエチレンオキササイド単位を有する化合物を原料として下記の如き方法により容易に得ることができる。原料として使用することができるポリエチレンオキササイド単位を有する化合物としては、任意のものを用いることができるが、代表的なものとしては、例えば米国特許第1970575号、同第2205021号、同第2240472号、同第2400532号、同第2423549号、同第2441389号明細書、特公昭42-25885号、同45-5451号、同45-4150号、同45-15822号公報などに記載されているものを挙げることができる。ポリエチレンオキササイド単位を有する化合物にメルカプト基を導入する方法としては、例えば

- (1) メルカプト基を有するカルボン酸、例えばチオグリコール酸、 β -メルカプトプロピオン酸、チオサリチル酸などでエステル化する、
 (2) ポリエチレンオキササイド鎖の末端をチオールエンメルカホン酸などでメルカホン酸エステル

としてから水酸化ナトリウムでメルカプト基とする、などが簡便であり、さらに

③ アクリロニトリルを末端に附加後、カルボン酸エステルからヒドロリットに導き、J. chem. Soc., 1952 4811-4817 に記載の方法でメルカプト置換もまたオキサジアゾール基とする。

④ ケトンあるいはアルデヒド基を有する基を末端基に導入し、Bull. Chem. Soc. Japan, 44(7) 2215-18(1971) に記載の方法でメルカプト置換トリアジン基とする、など異項基を導入することも可能である。

その他の多官能基ポリマー化合物としては、例えば「ポバール(高分子化学刊行会・平林清著・昭和27年)」第75~77頁に記載されているポリビニルアルコール(PVA)とチオグリコール酸のエステル化合物の如く、ポリビニルアルコールとメルカプト基またはチオン基を有する各種有機酸とのエステル化合物も有効である。上記の有機酸としては、チオグリコール酸、

α-メルカプトプロピオン酸、β-メルカプトプロピオン酸、α-メルカプト酪酸、β-メルカプト酪酸、γ-メルカプト酪酸、ビス(メルカプトメチル)酸、α-メルカプトカプロン酸、システインなどのメルカプトアルキルカルボン酸およびその誘導体、2-メルカプトエチルスルホン酸、メルカプトプロピルスルホン酸、2, 5-ジメルカプトプロベンスルホン酸などのメルカプトアルキルスルホン酸、更に芳香環又は異項基を含む化合物も有効であり、たとえばβ-メルカプト安息香酸、β-メルカプトベンゼンスルホン酸、2-メルカプトベンズ、イミダゾール-5-スルホン酸、2-メルカプトベンズチアゾール-5-スルホン酸、1-メチルベンズチアゾール-5-スルホン酸-2-チオン、2-メルカプトベンズオキサゾール-5-スルホン酸などがある。

さらに、2-メルカプトエタノール、α-チオグリセリンなどのヒドロキシメルカプタンも有効である。

また、メチルビニルエーテルと無水マレイン酸の共重合物(CAF社の商品名"Quatres AM")にチオグリセロールをエステル化したものの他、本発明に於いては、親水性を有するポリマーが金属銀に対する親和性をもつ基(好ましくはメルカプト基又はチオン基)を有している種々のポリマー化合物を包含する。

これら本発明に係る多官能基ポリマー化合物の実用上の濃度範囲は0.01~10重量%で十分であり、特に好ましくは、0.05~5重量%の濃度範囲である。この適用濃度範囲は、本発明を何ら制限するものではないが、本発明の修正液の優秀性を立証する1つの要因であって、例えば特公昭51-15761号及び特開昭51-21901号に記載されている化合物から成る修正液に比べて、本発明に係る化合物自身によって最もおよび容易に、人体の腐蝕性が改良された結果、作業性が著しく向上したのは勿論、かつ実際の使用に当っては約 $\frac{1}{10}$ ~ $\frac{1}{100}$ の少量で、同等以上の修正能力を有するのである。また、本発明の修正

液は、保存安定性にも優れており、更に、特公昭51-15761号記載の化合物、例えばチオグリコール酸などに比べて、修正すべき金属銀面塗部に適用した後、印刷するまでの時間をより長くしても、安定に修正効果が維持されるという特徴をも有する。

本発明の実施において、特に好ましい態様例は、分子構造中に少なくとも1つの金属銀に対して親和性をもつ基と少なくとも1つの親水性基とを有する多官能基ポリマー化合物および特開昭51-21901号に記載されている粒子径1~15 μ の微粒子粉末(例えば、シリカ粉末、クレー、炭酸カルシウム、ライススターナ等)から成る修正液である。これら微粒子粉末の修正液中での実質上有効な量は、2~50重量%の範囲である。

更に本発明の修正液はその他の要素として、次に示す要素を含んでいてもよい。例えば、インキ皮膜の溶解除去を促進するための有機溶媒で好ましくは、水と親和性のもの、例えばメタノ

ール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、ジメチルホルムアミドなどが適当である。

又、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、グリセリン等の液を粘着剤とする為の要素、又、色素、有機あるいは無機の顔料など液を着色させる為の要素として含むことができるが、これらは必須の要素ではない。

本発明による修正版は、ゼラチンもしくは他のポリマー基質上に形成された銀画像、ゼラチン、ヘロゲン化銀乳剤層上に形成された銀画像あるいは銀水処理を施したプラスティック又は金属板上に形成された銀画像を利用してなるオフセット印刷版の画像修正版としても有効であることはいうまでもない。

以下実施例に基づき、本発明を具体的に記述する。

実施例1

ポリエチレンテレフタレートフィルム(100μ)ベースをゼラチン、ニトロセルロース及びペラ

クロールフェノールを主成分とする公知の水溶液で下処理した後、この上に次の組成で調製された塗液を塗布し乾燥させて、オフセット印刷版を得た。

0.2%硝酸銀水溶液 10 cc

1%臭化カリウム水溶液 1 cc

2%ホルマリン溶液 10 cc

0.05%規定水酸化ナトリウム水溶液 100 cc

水で全量を200ccにする。

これをあらかじめ公知の方法で銀鍍造板版写の原理により、感光ネガシートの陰画像とともにアルカリ還元剤溶液(板写銀像液)にて密着処理し、オフセット印刷版上に陰画像を得た。そして修正剤として、下記第1表に示す化合物及び量を用い、各々を水で總量1Lとする修正版を調製して、上記オフセット印刷版の修正すべき画像部を、脱脂綿にしみ込ませた該修正版で拭き処理した。

第 1 表

修正版	修正剤	量(g/L)	備考
※1	佛示化合物(Ⅱ)($\bar{n}=10$)	1.0	本発明
※2	Ⅲ($\bar{n}=50$)	1.0	・
※3	Ⅳ($\bar{n}=80$)	1.0	・
※4	Ⅴ($\bar{n}=10$)	1.0	・
※5	Ⅵ($\bar{n}=10$)	1.0	・
※6	テオグリコール酸	1.0	本発明外

かかるオフセット印刷版を印刷機に装着後、次の組成の液(銀画像顕像液)を、たとえば脱脂綿に浸みこませて拭くなどの方法により版面にくまなく与える。

5-メルカプト-4-アセチド-5-

α-ヘプタール-1, 2, 4-トリアゾ-

ル 35g

イソプロパノール 150ml

水 250ml

その後、直ちに印刷をすると、本発明の修正版※1、2、4および5は3000枚以上、※3は2000枚以上も修正部分の印刷インキによる汚

れがなく、地肌の美しい印刷物を得た。

本発明外の修正版※6は、500枚で修正部分の印刷インキによる汚れが発生した。

又、本発明の修正版は、器具も殆んど腐じられず、作業能率を一段と向上させ、ステンレス容器の腐蝕も認められなかった。

実施例2

155g/Lのポリエチレン被覆紙をコロナ放電加工した後、カーボンブラックを含むゼラチン液を塗布し、更にその上にオルト増感された高コントラストのヘロゲン化銀乳剤を塗布した。この乳剤層は、硝酸銀としてのヘロゲン化銀量で平方メートル当たり15g、ゼラチン15gより基本的に調成されて居り、硬化剤としてホルマリン及びジメチロール炭素を含有していた。

該感光性ヘロゲン化銀乳剤含有写真材料を40℃で5日間加熱後下記の処方よりなる硬化パラジウムゾルを塗布して、平板印刷材料を作った。

▲版

塩化ベラジウム	5g
塩 酸	40ml
水	1000ml

B液	
塩化ソーダ	8.6g
水	1000ml

C液	
合成ポリマー	10g
ヘドロキノン	2000g
10% サギニン	40ml

A液とB液とを攪拌しながら混合し、50分後に純水製造用で作られたイオン交換樹脂(18-12CB、18A-400)の入ったカラムの中を通し、C液を加えて全量を水で40Lとする。

上記C液中の合成ポリマーは、以下の合成法により得られたイミダゾール基2モル%、アミド基85モル%、カルボキシル基15モル%を含む平均重合度1000の合成ポリマーを使用した。

例1液

ルの量を調節することによって、その官能基含量を変化することができる。又、イソプロピルアルコールの量で、平均の重合度を調節し得る。例えば、モノマー1モルに対し、イソプロピルアルコール1モルで、平均重合度の500のものが、又、イソプロピルアルコール0.5モルでは、平均重合度の1000のものが得られる。第3液の苛性ソーダで、アミド基を加水分解し、カルボキシル基を導入せしめ得る。

該平板印刷材料を露光した後、下記処方の感光現像液に50℃で50秒間浸漬し、感光現像を行ない、引き続いて、下記処方よりなる停止液中に、50秒間(25℃)浸漬し、スチーズして余分な液を除き、材料を大気条件下に乾燥した。

感光現像液	
水	1500ml
水酸化ナトリウム	20g
亜硫酸ナトリウム	100g
ヘドロキノン	12g

95%アクリルアミド	10-Aモル
N-ビニルイミダゾール	Aモル
水	400g
硝酸でPH=5.4±0.1に調整	
イソプロピルアルコール	Bg
(Aは10より小さい任意の量)	

第2液

過硫酸アンモニウム	4.6g
水	5500g

第3液

6 規定苛性ソーダ	Cg
-----------	----

第1液を、70℃に保たれた第2液中に攪拌しながら30分間で滴下し、更に、60分間攪拌して、重合反応を完結させる。次に6規定の苛性ソーダ溶液(第3液)を加えて、70℃で90分間加水分解を行なった後、硝酸を加えて中性とし、冷却した溶液をメチノールと8ヤログラム中に加えて析出した合成樹脂を濾別し、乾燥する。

上記の処方に於いて、N-ビニルイミダゾール

1-フェニル-3-ピラゾリドン	1g
チオ硫酸ナトリウム	10g
チオシアン酸カリウム	5g
臭化カリウム	5g
水を加えて全量を2Lとする。	

停止液

水	2L
クエン酸	10g
クエン酸ナトリウム	55g

かくして得られた印刷版を、オフセット印刷機エー・ビー・ディック350CD(A・B・D)ok350CD商品名)に装填し、処方(B)なる液で版面を拭いた後印刷を行なった。印刷量は22℃、湿度60%であつた。

(B)

水	400ml
クエン酸	1g
クエン酸ナトリウム	55g
2-メルカプト-5-ヘプタール-1,5,	
5オキサジアゾール	0.5g
エチレングリコール	50ml

第 2 表

修正液	修 正 剤	量(g)	微粒子粉末	量(g)	備 考
例 7	例示化合物II (n=10)	0.5	サイロイド(7A)	5	本発明
例 8	例示化合物II (n=20)	0.5	サイロイド(7A)	5	例 7
例 9	例示化合物II (n=40)	0.5	サイロイド(7A)	5	例 7
例 10	例示化合物II (n=10)	0.5	クレイ (15A)	5	例 7
例 11	PVAとテオグリコール酸のエステル化合物	0.5	サイロイド(7A)	5	例 7
例 12	α-メルカプトプロピオン酸	0.5	サイロイド(7A)	5	本発明外

修正液としては通常の水を使用し、又、印刷インキとして、大日本インキ製フダロス墨とフダロス附着とを使用した、フダロス附着とを使用した。フダロス附着は本発明に至る以前の当該オフセット印刷板に対し、ヨゴレが出易いインキの1分であった。

50枚の印刷後、印刷機を停機し、修正すべき面を修正液を下記修正液で、第2表の修正剤及び微粒子粉末を用いて極く厚塗して修正した。

正液

修正剤	XF
アルギン酸ナトリウム	1.0g
ポリエチレングリコール-400	0.5g
リードダイオキソレートQT	2.00ml
(大日本インキ製 商品名)	
微粒子粉末	YF
水	100ml

・富士デビソン社製シリカ粉末(商品名サイロイド308)

その後、印刷を再開したところ、本発明の修正液例7～11は5000枚以上も印刷インキによる汚れがなく地肌の良い印刷物を得た。

例12の修正液は約1000枚を越えたと修正部分の印刷インキによる汚れが発生した。

実施例3

実施例2の平板印刷材料および修正液例7～12を用いて試験した。但し、温水化液(2)を

施し、50枚印刷した後修正液で画像部を修正したが、直ちに印刷を再開することなく、一昼夜放置した。その後、印刷を開始したところ修正液例12は修正能力が低下しており、修正部分の印刷インキによる汚れが発生したが修正液例7～11は、依然として修正能力を維持しており、美しい印刷物を多数枚得ることができた。

一昼夜放置した本発明の修正液例7～11のステンレス容器も腐蝕されることなく、また印刷中に悪臭も殆んど感じられなかった。

実施例4

実施例2の修正液例11の修正剤を、メチルビニルエーテル・無水マレイン酸共重合物(Gantreg AM)とテオグリセロールのエステル化合物、または、セルロース酢酸エステルとテオグリセロールの反応物に代えて、他は実施例2と全く同様で試験した結果、いずれも修正液例11と同様な結果を得ることができた。